

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開2000-340232

(P2000-340232A)

(43)公開日 平成12年12月8日(2000.12.8)

(51)Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テ-マコ-ト*(参考)
H 0 1 M 4/58		H 0 1 M 4/58	4 G 0 4 6
C 0 1 B 31/02	1 0 1	C 0 1 B 31/02	1 0 1 B 5 H 0 0 3
H 0 1 M 10/40		H 0 1 M 10/40	Z 5 H 0 2 9

審査請求 未請求 請求項の数9 O L (全 13 頁)

(21)出願番号	特願平11-327768	(71)出願人	000005968 三菱化学株式会社 東京都千代田区丸の内二丁目5番2号
(22)出願日	平成11年11月18日(1999.11.18)	(72)発明者	亀田 隆 茨城県稲敷郡阿見町中央八丁目3番1号 三菱化学株式会社筑波研究所内
(31)優先権主張番号	特願平10-336796	(72)発明者	石原 正司 茨城県稲敷郡阿見町中央八丁目3番1号 三菱化学株式会社筑波研究所内
(32)優先日	平成10年11月27日(1998.11.27)	(74)代理人	100095843 弁理士 釜田 淳爾 (外2名)
(33)優先権主張国	日本 (J P)		
(31)優先権主張番号	特願平11-80904		
(32)優先日	平成11年3月25日(1999.3.25)		
(33)優先権主張国	日本 (J P)		

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 電極用炭素材料及びそれを使用した非水系二次電池

(57)【要約】

【課題】 材料の電極充填性が高く、高エネルギー密度であり、且つ急速充放電性に優れた電極用炭素材料を提供すること。

【解決手段】 広角X線回折法による(002)面の面間隔(d002)が0.337nm未満、結晶子サイズ(Lc)が90nm以上、アルゴンイオンレーザーラマンスペクトルにおける1580cm⁻¹のピーク強度に対する1360cm⁻¹のピーク強度比であるR値が0.20以上、かつタップ密度が0.75g/cm³以上であることを特徴とする電極用炭素材料。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 広角X線回折法による(002)面の面間隔(d002)が0.337nm未満、結晶子サイズ(Lc)が90nm以上、アルゴンイオンレーザーラマンスペクトルにおける 1580 cm^{-1} のピーク強度に対する 1360 cm^{-1} のピーク強度比であるR値が0.20以上、かつタップ密度が 0.75 g/cm^3 以上であることを特徴とする電極用炭素材料。

【請求項2】 真密度が 2.21 g/cm^3 以上であることを特徴とする請求項1記載の電極用炭素材料。

【請求項3】 BET比表面積が $18\text{ m}^2/\text{g}$ 未満であることを特徴とする請求項1または2記載の電極用炭素材料。

【請求項4】 平均粒径が $2\sim50\text{ }\mu\text{m}$ であることを特徴とする請求項1～3のいずれかに記載の電極用炭素材料。

【請求項5】 アルゴンイオンレーザーラマンスペクトルにおける 1580 cm^{-1} のピークの半値幅が 20 cm^{-1} 以上であることを特徴とする請求項1～4のいずれかに記載の電極用炭素材料。

【請求項6】 請求項1～5のいずれかに記載の炭素材料を有機化合物と混合した後、該有機化合物を炭素化することによって製造される電極用複層構造炭素材料。

【請求項7】 リチウムを吸蔵および放出することが可能な炭素質材料を含む負極、正極、および溶質と非水系溶媒とからなる非水系電解液を有する非水系電解液二次電池において、前記炭素質材料の少なくとも一部が請求項1～6のいずれかに記載の炭素質材料であることを特徴とする非水系二次電池。

【請求項8】 前記溶質が、 LiClO_4 、 LiPF_6 、 LiBF_4 、 LiCF_3SO_3 、 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ 、 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{CF}_2\text{SO}_2)_2$ 、 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)(\text{C}_4\text{F}_9\text{SO}_2)$ 、 $\text{LiC}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_3$ からなる群から選択される1以上の化合物である請求項7に記載の非水系二次電池。

【請求項9】 非水系溶媒が環状カーボネートと鎖状カーボネートを含有することを特徴とする請求項7または8に記載の非水系二次電池。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、電極用炭素材料およびそれを用いた非水系二次電池に関する。更に詳しくは、高容量で、良好な急速充放電性を有する非水系二次電池を構成する電極用炭素材料、好ましくは負極用炭素材料に関する。

【0002】

【従来の技術】 近年、電子機器の小型化に伴い高容量の二次電池が必要となってきた。特にニッケル・カドミウム電池、ニッケル・水素電池に比べてエネルギー密度の高い、リチウム二次電池が注目されてきている。そ

の負極材料として、はじめリチウム金属を用いることが試みられたが、充放電を繰り返すうちに樹脂状(デンドライト状)にリチウムが析出し、セパレーターを貫通して正極まで達し、両極を短絡してしまう危険性があることが判明した。そのため、金属電極に代わってデンドライトの発生を防止できる炭素系の材料が着目されてきている。

【0003】 炭素系材料を使用した非水電解液二次電池としては、結晶化度の低い難黒鉛性炭素材料を負極材料に採用した電池が、まず上市された。続いて結晶化度の高い黒鉛類を用いた電池が上市され、現在に至っている。黒鉛の電気容量は、 372 mAh/g と理論上最大であり、電解液の選択を適切に行えば、高い充放電容量の電池を得ることができる。さらに特開平4-171677号公報に示されるような、複層構造を有する炭素質物を用いることも検討されている。これは、結晶性が高い黒鉛の長所(高容量かつ不可逆容量が小さい)と短所(プロピレンカーボネート系電解液を分解する)および結晶化度の低い炭素質物の長所(電解液との安定性に優れる)と短所(不可逆容量が大きい)を組み合わせ、互いの長所を生かしつつ、短所を補うという考えに基づくものである。

【0004】 黒鉛類(黒鉛及び黒鉛を含む複層炭素質物)は、難黒鉛性炭素材料に比べて結晶性が高く、真密度が高い。従って、これら黒鉛類の炭素材料を用いて負極を構成すれば、高い電極充填性が得られ、電池の体積エネルギー密度を高めることができる。黒鉛系粉末で負極を構成する場合、粉末とバインダーを混合し、分散媒を加えたスラリーを作成し、これを集電体である金属箔に塗布し、その後、分散媒を乾燥する方法が一般的に用いられている。この際、粉末の集電体への圧着と電極の極板厚みの均一化、極板容量の向上を目的として、更に圧縮成形を行う工程を設けるのが一般的である。この圧縮工程により、負極の極板密度は向上し、電池の体積あたりのエネルギー密度は更に向上する。

【0005】 しかしながら、高結晶性であり、工業的にも入手可能な一般的な黒鉛材料は、その粒子形状が鱗片状、鱗状、板状である。この粒子形状が鱗片状、鱗状、板状であるのは、炭素結晶網面が一方向に積層成長することで黒鉛結晶性黒鉛となることに由来していると考えられる。これらの黒鉛材料を非水電解液二次電池の負極に用いた場合、その結晶性の高さゆえ不可逆容量が少なく大きな放電容量を示すが、粒子形状が鱗片状、鱗状、板状であることでリチウムイオンの出入りできる結晶エッジ面の存在量が少なく、リチウムイオンの出入りに関与しないベーサル面の存在量が多いため、高電流密度での急速充放電においては容量の低下が見られる。また、黒鉛質粒子を上記極板製造工程を経て、極板化すると、極板密度は圧縮度に応じて上昇するが、一方で粒子間隙が十分に確保されないため、リチウムイオンの移動が妨

げられ、電池としての急速充放電性が低下してしまうという問題がある。

【0006】更に、板状の黒鉛質粒子を、電極として成形した場合、スラリーの塗布工程、極板の圧縮工程の影響により、粉体の板面は、高い確率で電極極板面と平行に配列される。従って、個々の粉体粒子を構成している黒鉛結晶子のエッジ面は、比較的高い確率で、電極面と垂直な位置関係に成形される。このような極板状態で充放電を行うと、正負極間を移動し、黒鉛に挿入・脱離されるリチウムイオンは、一旦粉体表面を回り込む必要があり、電解液中でのイオンの移動効率という点で著しく不利であるという問題もあった。更に、成形後の電極に残された空隙は、粒子が板状の形状をしているため、電極外部に対し、閉ざされてしまうという問題もあった。すなわち、電極外部との電解液の自由な流通が妨げられるため、リチウムイオンの移動が妨げられるという問題があった。

【0007】一方、リチウムイオンの出入りする結晶エッジ面の比率が高く、また極板内でのリチウムイオンの移動に必要な空隙を確保できる球状の形態をした負極材料として、メソカーボンマイクロビーズの黒鉛化物が提案され、既に商品化されている。エッジ面の比率が高ければリチウムイオンが粒子に出入りできる面積が増え、また形態が球状であれば、上述の極板圧縮工程を経ても、個々の粉体粒子には、選択的な配列がおきず、エッジ面の等方向性が維持され、電極板中でのイオンの移動速度は良好に維持される。更に電極内部に残存した空隙は、その粒子形状に由来して、電極外部とつながった状態であるため、リチウムイオンの移動は比較的自由であり、急速充放電にも対応可能な電極構造となる。しかしながら、メソカーボンマイクロビーズは、黒鉛としての結晶構造レベルが低いために、電気容量の限界が300 mA h/gと低く、鱗片状、鱗状、板状な黒鉛に劣ることが既に広く知られている。

【0008】これらの問題に着目し、非水電解液二次電池に使用される黒鉛の形状を規定した発明も行われている。例えば、特開平8-180873号公報には、鱗片状な粒子と比較的鱗片状でない粒子の比率等を規定した発明が開示されている。その一方で、特開平8-83610号公報には、これとは逆により鱗片状な粒子が好ましいことが記載されている。

【0009】

【発明が解決しようとする課題】 実用電池には、高い電気容量と優れた急速充放電性を兼ね備えた電極が求められている。しかしながら、このような要求を十分に満たす電極はいまだ提供されるに至っていない。このため、特に鱗片状、鱗状、板状の黒鉛質材料の急速充放電性を改善することが強く望まれている。そこで、本発明はこのような従来からの要求に応え、従来技術の問題点を解決することを課題とした。すなわち、材料の電極充填性

が高く、高エネルギー密度であり、且つ急速充放電性に優れた電極用炭素材料を提供することを解決すべき課題とした。

【0010】

【課題を解決するための手段】 上述の課題を解決するために、本発明者らが鋭意検討を重ねた結果、電極の性能を改善するためには、黒鉛粒子内部が高結晶であることで高放電容量を維持し、板状をしている黒鉛粒子の厚み方向が比較的厚いこと、また粒子表面に近い部分特にベール面が荒れている（ベール面にクラックや折り曲がりをも有し結晶のエッジ部が露出した粒子）ことによりエッジ部の存在比率の高くなっている黒鉛粒子を用いることで、リチウムイオンの出入りできる部分の量を増加させ、さらには黒鉛粒子形状がより球状に近く充填性が高い炭素材料を用いることで粒子のより等方的な配置すなわちエッジ部分の等方的な配置を高めることで、高容量急速充放電性、サイクル特性の優れた電極が得られるとの知見を得るに至った。

【0011】 本発明の電極用炭素材料は、このような知見に基づいて完成されたものであって、第一に広角X線回折法による(002)面の面間隔(d002)が0.337 nm未満、結晶子サイズ(Lc)が90 nm以上、アルゴンイオンレーザーラマンスペクトルにおける1580 cm⁻¹のピーク強度に対する1360 cm⁻¹のピーク強度比であるR値が0.20以上、かつタップ密度が0.75 g/cm³以上であることを特徴とするものであり、第二に本発明は、電極用炭素材料として、上記特性を有する炭素材料を有機化合物と混合した後、該有機化合物を炭素化することで得られる、複層構造炭素材料を用いることを特徴とするものであり、第三にリチウムを吸蔵および放出することが可能な炭素質材料を含む負極、正極、および溶質と有機系溶媒とからなる非水系電解液を有する非水系電解液二次電池において、前記炭素質材料の少なくとも一部が上記特性を有する炭素質材料または複層構造炭素質材料であることを特徴とする非水系二次電池である。

【0012】

【発明の実施の形態】 以下において、本発明の電極用炭素材料、電極用複層構造炭素材料及び二次電池について詳細に説明する。

【0013】 電極用炭素材料

本発明の電極用炭素材料は、広角X線回折法による(002)面の面間隔(d002)および結晶子サイズ(Lc)、かつアルゴンイオンレーザーラマンスペクトルにおける1580 cm⁻¹のピーク強度に対する1360 cm⁻¹のピーク強度比であるR値、及びタップ密度が所定の範囲にあることを特徴としている。すなわち本発明の電極用炭素材料は、広角X線回折法による(002)面の面間隔(d002)が0.337 nm未満であり、結晶子サイズ(Lc)が90 nm以上である。また、本発

明の電極用炭素材料は、アルゴンイオンレーザーラマンスペクトルにおける 1580 cm^{-1} のピーク強度に対する 1360 cm^{-1} のピーク強度比であるR値が0.20以上、好ましくは0.23以上、特に好ましくは0.25以上のものを特に選択して用いることができる。R値の上限は0.9以下であればよく、好ましくは0.7以下、特に0.5以下が好ましい。さらに、本発明の電極用炭素材料は、タップ密度が 0.75 g/cm^3 以上であることを特徴とし、好ましくは 0.80 g/cm^3 以上であり、また上限は好ましくは 1.40 g/cm^3 以下、より好ましくは 1.20 g/cm^3 である。

【0014】広角X線回折法による(002)面の面間隔(d002)および結晶子サイズ(Lc)は、炭素材料バルクの結晶性を表す値であり、(002)面の面間隔(d002)の値が小さいほど、また、結晶子サイズ(Lc)が大きいほど結晶性の高い炭素材料であることを示す。また、本発明における、アルゴンイオンレーザーラマンスペクトルにおける 1580 cm^{-1} のピーク強度に対する 1360 cm^{-1} のピーク強度比であるR値は炭素粒子の表面近傍(粒子表面から 100 Å 位まで)の結晶性を表す指標であり、R値が大きいほど結晶性が低い、あるいは結晶状態が乱れていることを示す。

【0015】すなわち本発明において、広角X線回折法による(002)面の面間隔(d002)が 0.337 nm 未満、結晶子サイズ(Lc)が 90 nm 以上であり、かつアルゴンイオンレーザーラマンスペクトルにおける 1580 cm^{-1} のピーク強度に対する 1360 cm^{-1} のピーク強度比であるR値が0.20以上である電極用炭素材料は、炭素粒子の結晶性は高いが、粒子の表面近傍部は荒れて歪みが多い状態すなわちエッジ部の存在量が高くなっていることを示している。さらに、タップ密度が 0.75 g/cm^3 以上である電極用炭素材料とは、電極の充填率が高く粒子形状が丸みを持っていることを示している。

【0016】本明細書において「タップ密度」とは、1000回タップした後の嵩密度を意味しており、以下の式で表される。

【数1】 $\text{タップ密度} = \text{充填粉体の質量} / \text{粉体の充填体積}$

【0017】粉体粒子の充填構造は、粒子の大きさ、形状、粒子間相互作用力の程度等によって左右されるが、本明細書では充填構造を定量的に議論する指標としてタップ密度を使用している。タップ充填挙動を表す式としては、様々な式が提案されている。その一例として、次式：

【数2】 $\rho - \rho_n = A \cdot \exp(-k \cdot n)$

を挙げることができる。ここで、 ρ は充填の終局におけるかさ密度、 ρ_n はn回充填時のかさ密度、k及びAは定数である。本明細書でいう「タップ密度」は、 20 cm^3 セルへの1000回タップ充填時のかさ密度(ρ_{1000})を終局のかさ密度 ρ と見なしたものである。

【0018】本発明の電極用炭素材料は、これらの条件を満たすものである限り、その他の物性は特に制限されない。但し、その他の物性の好ましい範囲は以下のとおりである。本発明の電極用炭素材料は、平均粒径が $2 \sim 50\text{ }\mu\text{m}$ の範囲内が好適であり、 $4 \sim 35\text{ }\mu\text{m}$ の範囲内であるのが好ましく、 $5 \sim 27\text{ }\mu\text{m}$ の範囲内であることがより好ましく、 $7 \sim 19\text{ }\mu\text{m}$ の範囲内であるのがさらに好ましい。なお、本明細書において「 \sim 」で記載される範囲は、「 \sim 」の前後に記載される数値を含む範囲を示す。

【0019】本発明の電極用炭素材料は、BET比表面積が $18\text{ m}^2/\text{g}$ 未満、更には $15\text{ m}^2/\text{g}$ 以下、特に $13\text{ m}^2/\text{g}$ 以下であることが好ましい。また、アルゴンイオンレーザーラマンスペクトルにおける 1580 cm^{-1} のピークの半値幅が 20 cm^{-1} 以上であることが好ましく、上限は 27 cm^{-1} 以下であることが好ましく、 $21 \sim 26\text{ cm}^{-1}$ を特に選択して用いることができる。さらに、本発明の電極用炭素材料は真密度が 2.21 g/cm^3 以上であることが好ましく、 2.22 g/cm^3 以上であることがより好ましく、特に 2.24 g/cm^3 以上であることが好ましい。

【0020】本発明の電極用炭素材料は、液中に分散させた数千個の粒子をCCDカメラを用いて1個ずつ撮影し、その平均的な形状パラメータを算出することが可能なフロー式粒子像解析計において、全粒子を対象とした平均円形度(粒子面積相当円の周囲長を分子とし、撮像された粒子投影像の周囲長を分母とした比率で、粒子像が真円に近いほど1となり、粒子像が細長いあるいはデコボコしているほど小さい値になる)が0.940以上となるものが好ましい。また、本発明の電極用炭素材料は、アルゴンレーザーラマンスペクトルにおける 1360 cm^{-1} の付近のピーク面積($1260 \sim 1460\text{ cm}^{-1}$ の積分値)に対する 1580 cm^{-1} の付近のピーク面積($1480 \sim 1680\text{ cm}^{-1}$ の積分値)の面積比であるG値が、好ましくは3.0未満、より好ましくは2.5未満であり、下限は特に制限はないが1.0以上であることが好ましい。

【0021】本発明の電極用炭素材料には、天然に産出する炭素材料を用いても、人工的に製造された炭素材料を用いてもよい。また、本発明の電極用炭素材料の製造方法も特に制限されない。したがって、例えば篩い分けや風力分級などの分別手段を用いて上記特性を有する電極用炭素材料を選別して取得することもできる。最も好ましい製造方法は、天然に産出する炭素材料や人工的に製造された炭素材料に対して、力学的なエネルギー処理を加えて改質して電極用炭素材料を製造する方法である。そこで、以下においてこの力学的エネルギー処理について説明する。

【0022】力学的エネルギー処理を加える対象となる原料の炭素材料は、天然または人造の黒鉛質粉末や、黒

鉛前駆体である炭素質粉末である。これらの黒鉛質粉末や炭素質粉末は、面間隔（ d_{002} ）が0.340 nm未満、結晶子サイズ（ L_c ）が30 nm以上、真密度が 2.25 g/cm^3 以上であるものが好ましい。中でも面間隔（ d_{002} ）が0.338 nm未満であるものがより好ましく、0.337 nm未満であるものがさらに好ましい。また、結晶子サイズ（ L_c ）は90 nm以上であるものがより好ましく、100 nm以上であるものがさらに好ましい。平均粒径は $10 \mu\text{m}$ 以上であるものが好ましく、 $15 \mu\text{m}$ 以上であるものがより好ましく、 $20 \mu\text{m}$ 以上であるものがさらに好ましく、 $25 \mu\text{m}$ 以上であるものがさらに好ましい。平均粒径の上限については、1 mm以下であるものが好ましく、 $500 \mu\text{m}$ 以下であるものがより好ましく、 $250 \mu\text{m}$ 以下であるものがさらに好ましく、 $200 \mu\text{m}$ 以下であるものがさらに好ましい。

【0023】黒鉛質粉末や炭素質粉末は、結晶性が高いものであっても低いものであっても原料として使用することができる。結晶性が低い原料は面配向性が比較的低くて構造に乱れがあるため、力学的エネルギー処理を行うことによって粉碎面が比較的等方的で丸みを帯びた処理物を得やすい。また、力学的エネルギー処理を行った後に、さらに熱処理を行えば結晶性を高めることができる。

【0024】力学的エネルギー処理を加える対象となる炭素材料の中で、炭素六角網面構造が発達した高結晶性炭素材料として、六角網面を面配向的に大きく成長させた高配向黒鉛と、高配向の黒鉛粒子を等方向に集合させた等方性高密度黒鉛を挙げることができる。高配向黒鉛としては、スリランカあるいはマダガスカル産の天然黒鉛や、溶融した鉄から過飽和の炭素として析出させたいわゆるキッシュグラファイト、一部の黒鉛化度の人造黒鉛を好適なものとして例示することができる。

【0025】天然黒鉛は、その性状によって、鱗片状黒鉛（Flake Graphite）、鱗状黒鉛（Crystalline(Vein) Graphite）、土壌黒鉛（Amorphous Graphite）に分類される（「粉粒体プロセス技術集成」（株）産業技術センター、昭和49年発行）の黒鉛の項、および「HANDBOOK OF CARBON, GRAPHITE, DIAMOND AND FULLERENES」（Noyes Publications発行）参照）。黒鉛化度は、鱗片状黒鉛が100%で最も高く、これに次いで鱗片状黒鉛が99.9%で高いが、土壌黒鉛は28%と低い。天然黒鉛である鱗片状黒鉛は、マダガスカル、中国、ブラジル、ウクライナ、カナダ等に産し、鱗状黒鉛は、主にスリランカに産する。土壌黒鉛は、朝鮮半島、中国、メキシコ等を主な産地としている。これらの天然黒鉛の中で、土壌黒鉛は一般に粒径が小さいうえ、純度が低い。これに対して、鱗片状黒鉛や鱗状黒鉛は、黒鉛化度や不純物量が低い等の長所があるため、本発明において好ましく使用することができる。

【0026】人造黒鉛は、非酸化性雰囲気下において石油コークスまたは石炭ピッチコークスを $1500 \sim 3000^\circ\text{C}$ 、あるいはそれ以上の温度で加熱することによって製造することができる。本発明では、力学的エネルギー処理および熱処理を行った後に高配向かつ高電気化学容量を示すものであれば、いずれの人造黒鉛も原料として使用することができる。

【0027】これらの炭素材料に対する力学的エネルギー処理は、処理前後の平均粒径比が1以下になるように行う。「処理前後の平均粒径比」とは、処理後の平均粒径を処理前の平均粒径で除した値である。ここでいう平均粒径はレーザー式粒径分布測定機で測定した体積基準の粒径分布である。レーザー式粒径分布測定機で測定すると、形状に異方性のある粒子でも等方的に平均化して実質的に球として換算した粒子径分布が得られる。

【0028】本発明の電極用炭素材料を製造するために行う力学的エネルギー処理では、処理前後の平均粒径比が1以下になるようにする。これに対して、造粒すると平均粒径比は1以上になり、かつタップ密度も上昇してしまう。造粒した粉粒体は、最終的に成形する過程で処理前の状態に戻ることが十分に予想されるため、好ましくない。

【0029】力学的エネルギー処理は、粉末粒子の処理前後の平均粒径比が1以下となるように粒子サイズを減ずると同時に、粒子形状を制御するものである。粉碎、分級、混合、造粒、表面改質、反応などの粒子設計に活用できる工学的単位操作の中では、力学的エネルギー処理は粉碎処理に属する。

【0030】粉碎とは、物質に力を加えて、その大きさを減少させ、物質の粒径や粒度分布、充填性を調節することを指す。粉碎処理は、物質へ加える力の種類、処理形態により分類される。物質に加える力は、たたき割る力（衝撃力）、押しつぶす力（圧縮力）、すりつぶす力（摩砕力）、削りとる力（剪断力）の4つに大別される。一方、処理形態は、粒子内部に亀裂を発生させ、伝播させていく体積粉碎と、粒子表面を削り取っていく表面粉碎の二つに大別される。体積粉碎は、衝撃力、圧縮力、剪断力により進行し、表面粉碎は、摩砕力、剪断力により進行する。粉碎は、これらの物質に加える力の種類と処理形態を様々に組合わせた処理である。その組み合わせは、処理目的に応じて適宜決定することができる。

【0031】粉碎は、爆破など化学的な反応や体積膨張を用いて行う場合もあるが、粉碎機などの機械装置を用いて行うのが一般的である。本発明の電極用炭素材料の製造に用いられる粉碎処理は、体積粉碎の有無に関わらず、最終的に表面処理の占める割合が高くなるような処理であるのが好ましい。それは、粒子の表面粉碎が黒鉛質粒子または炭素質粒子の角を取って、粒子形状に丸みを導入するために重要だからである。具体的には、ある

程度体積粉碎が進んでから表面処理を行ってもよいし、体積粉碎をほとんど進めずに表面処理のみを行ってもよいし、さらには、体積粉碎と表面処理を同時に行ってもよい。最終的に表面粉碎が進み、粒子の表面から角がとれるような粉碎処理を行うのが好ましい。

【0032】力学的エネルギー処理を行う装置は、上記の好ましい処理を行うことが可能なものの中から選択する。本発明者らが検討したところ、衝撃力を主体に粒子の相互作用も含めた圧縮、摩擦、せん断力等の機械的作用を繰り返し粒子に与える装置が有効であることが明らかになった。具体的には、ケーシング内部に多数のブレードを設置したローターを有していて、そのローターが高速回転することによって、内部に導入された炭素材料に対して衝撃圧縮、摩擦、せん断力等の機械的作用を与え、体積粉碎を進行させながら表面処理を行う装置が好ましい。また、炭素材料を循環または対流させることによって機械的作用を繰り返して与える機構を有するものであるのがより好ましい。

【0033】このような好ましい装置の一例として、

(株) 奈良機械製作所製のハイブリダイゼーションシステムを挙げることができる。この装置を用いて処理する場合は、回転するローターの周速度を $30 \sim 100 \text{ m/秒}$ にするのが好ましく、 $40 \sim 100 \text{ m/秒}$ にするのがより好ましく、 $50 \sim 100 \text{ m/秒}$ にするのがさらに好ましい。また、処理は、単に炭素材料を通過させるだけでも可能であるが、30秒以上装置内を循環または滞留させて処理するのが好ましく、1分以上装置内を循環または滞留させて処理するのがより好ましい。

【0034】原料とする炭素質粉末の真密度が 2.25 未満で結晶性がそれほど高くない場合には、力学的エネルギー処理を行った後に、さらに結晶性を高める熱処理を行うことが好ましい。熱処理は 2000°C 以上で行うのが好ましく、 2500°C 以上で行うのがより好ましく、 2800°C 以上で行うのがさらに好ましい。このような力学的エネルギー処理を行うことによって、黒鉛質粒子または炭素質粒子は、全体的には高結晶性を維持したまま、粒子の表面近傍のみが粗くなり歪みおよびエッジ面の露出した粒子となる。このことでリチウムイオンの出入りできる面が増加することとなり高電流密度においても高い容量を持つことになる。

【0035】粒子の結晶性および粒子表面の粗さ、すなわち結晶のエッジ面存在量の指標として、広角 X 線回折法による (002) 面の面間隔 (d_{002})、結晶子サイズ (L_c)、およびアルゴンイオンレーザラマンスペクトルにおける 1580 cm^{-1} のピーク強度に対する 1360 cm^{-1} のピーク強度比である R 値を用いることができる。一般に炭素材料は (002) 面の面間隔 (d_{002}) の値が小さく、結晶子サイズ (L_c) が大きいものほど、R 値は小さい。すなわち黒鉛質粒子または炭素質粒子全体がほぼ同様な結晶状態となっている。これ

に対し、本発明の電極用炭素材料は (002) 面の面間隔 (d_{002}) の値が小さく、結晶子サイズ (L_c) が大きい、R 値は大きい値を取っている。すなわち炭素材料バルクの結晶性は高いが、炭素粒子の表面近傍 (粒子表面から 100 \AA 位まで) の結晶性は乱れており、エッジ面の露出が多くなっていることを表している。また、この力学的エネルギー処理は粒子に丸みを導入し、これらの粒子の充填性を向上させることができる。

【0036】粉体粒子の充填性を高めるためには、粒子と粒子の間にできる空隙に入り込むことができる、より小さな粒子を充填すると良いことが知られている。このため、炭素質あるいは黒鉛質粒子に対し、粉碎等の処理を行い、粒径を小さくすれば充填性が高まることが考えられるが、このような方法で粒径を小さくしても、一般的に充填性は却って低下してしまう。この原因としては粉碎することにより粒子形状がより不定形になってしまうためであると考えられる。

【0037】一方、粉体粒子群の中の一つ粒子 (着目粒子) に接触している粒子の個数 (配位数 n) が多いほど、充填層の空隙の占める割合は低下する。すなわち、充填率に影響を与える因子としては、粒子の大きさの比率と組成比、すなわち、粒径分布が重要である。ただし、この検討は、モデル的な球形粒子群で行われたものであり、本発明で取り扱われる処理前の炭素質あるいは黒鉛質粒子は、鱗片状、鱗状、板状であり、単に一般的な粉碎、分級等だけで粒径分布を制御して、充填率を高めようと試みても、それほどの高充填状態を生み出すことはできない。

【0038】一般的に、鱗片状、鱗状、板状の炭素質あるいは黒鉛質粒子は、粒子径が小さくなるほど充填性が悪化する傾向にある。これは、粉碎により粒子がより不定形化する、また、粒子の表面に「ささくれ」や「はがれかけ」、「折れ曲がり」などの突起状物が生成増加する、更には粒子表面に、より微細な不定形粒子がある程度の強度で付着される等の原因で、隣接粒子との間の抵抗が大きくなり充填性を悪化させるためと考えられる。これらの不定形性が減少し、粒子形状が球形に近づけば粒子径が小さくなくても充填性の減少は少なくなり、理論的には大粒径炭素粉でも小粒径炭素粉でも同程度のタップ密度を示すことになるはずである。

【0039】本発明者らの検討では、真密度がほぼ等しく、平均粒径もほぼ等しい炭素質あるいは黒鉛質粒子では、形状が球状であるほど、タップ密度が高い値を示すことが確認されている。すなわち、粒子の形状に丸みを帯びさせ、球状に近づけることが重要である。粒子形状が球状に近づけば、粉体の充填性も、同時に大きく向上する。本発明では、以上の理由により、球形化度の指標に粉体のタップ密度を採用している。処理後の粉粒体の充填性が処理前に比べ上昇している場合は、用いた処理方法により、粒子が球状化した結果と考えることができ

る。また、本発明の方法において粒径を大きく低下させながら処理を行った場合に得られる炭素材料のタップ密度が、一般的粉碎で得られる同程度の粒径の炭素材料のタップ密度に比べ高い値であれば、球状化した結果と考えることができる。

【0040】本発明においては、力学的エネルギー処理を行った後、分級を行って微粉及び／又は粗分を取り除いた炭素質あるいは黒鉛質粒子も使用することができる。分級は、公知の手法を用いることができる。上述の処理を行うことによって、アルゴンイオンレーザーラマンスペクトルにおける 1580 cm^{-1} のピーク強度に対する 1360 cm^{-1} のピーク強度比である R 値が 0.01～0.25 で、広角 X 線回折法による (002) 面の面間隔 (d_{002}) が 0.337 nm 未満、結晶子サイズ (L_c) が 90 nm 以上である原料黒鉛質粉末を、力学的エネルギー処理を行うことにより、アルゴンイオンレーザーラマンスペクトルにおける 1580 cm^{-1} のピーク強度に対する 1360 cm^{-1} のピーク強度比である R 値が処理前の黒鉛粉末の R 値の 1.5 倍以上、好ましくは 2 倍以上、上限は特に限定されないが、通常 10 倍以下、好ましくは 7 倍以下が採用でき広角 X 線回折法による (002) 面の面間隔 (d_{002}) が 0.337 nm 未満、結晶子サイズ (L_c) が 90 nm 以上であり、かつタップ密度が 0.75 g/cm^3 以上の処理された黒鉛粉末である電極用炭素材料が提供できる。

【0041】電極用複層構造炭素材料

本発明の電極用複層構造炭素材料は、焼成工程により炭素化される有機化合物と前記特性を有する本発明の電極用炭素材料とを混合した後に、該有機化合物を焼成炭素化することによって調製することができる。電極用炭素材料と混合する有機化合物は、焼成することによって炭素化するものであればとくにその種類は制限されない。したがって、液相で炭素化を進行させる有機化合物であっても、固相で炭素化を進行させる有機化合物であってもよい。また、電極用炭素材料と混合する有機化合物は、単一の有機化合物であっても、複数種の有機化合物の混合物であってもよい。

【0042】液相で炭素化を進行させる有機化合物として、軟ピッチから硬ピッチまでのコールタールピッチ、石炭液化油等の石炭系重質油、アスファルテン等の直流系重質油、原油、ナフサなどの熱分解時に副生するナフサタール等分解系重質油等の石油系重質油、分解系重質油を熱処理することで得られる、エチレンタールピッチ、FCC デカントオイル、アシュランドピッチなど熱処理ピッチ等を用いることができる。さらにポリ塩化ビニル、ポリビニルアセテート、ポリビニルブチラール、ポリビニルアルコール等のビニル系高分子と 3-メチルフェノールホルムアルデヒド樹脂、3,5-ジメチルフェノールホルムアルデヒド樹脂等の置換フェノール樹脂、アセナフチレン、デカシクレン、アントラセンなど

の芳香族炭化水素、フェナジンやアクリジンなどの窒素環化合物、チオフェンなどのイオウ環化合物などの物質をあげることができる。

【0043】また、固相で炭素化を進行させる有機化合物としては、セルロースなどの天然高分子、ポリ塩化ビニリデンやポリアクリロニトリルなどの鎖状ビニル樹脂、ポリフェニレン等の芳香族系ポリマー、フルフリルアルコール樹脂、フェノールホルムアルデヒド樹脂、イミド樹脂等熱硬化性樹脂やフルフリルアルコールのような熱硬化性樹脂原料などを挙げることができる。また、これらの有機化合物を必要に応じて、適宜溶媒を選択して溶解希釈することにより、粉末粒子の表面に付着させて使用することができる。これらの有機化合物と電極用炭素材料から本発明の電極用複層構造炭素材料を製造する方法として、以下の工程からなる典型的な製造方法を例示することができる。

【0044】(第 1 工程) 電極用炭素材料と有機化合物を、必要に応じて溶媒とともに種々の市販の混合機や混練機等を用いて混合し、混合物を得る工程。

(第 2 工程) (必要に応じて実施する工程)

前記混合物をそのままあるいは必要により攪拌しながら加熱し、溶媒を除去した中間物質を得る工程。

(第 3 工程) 前記混合物又は中間物質を、窒素ガス、炭酸ガス、アルゴンガス等の不活性ガス雰囲気下、あるいは非酸化性雰囲気下で $500\sim3000^\circ\text{C}$ に加熱し、炭素化物質を得る工程。

(第 4 工程) (必要に応じて実施する工程)

前記炭素化物質を粉碎、解砕、分級処理など粉体加工する工程。

【0045】第一工程の混合に際しては、溶媒を使用してもよいし、使用しなくてもよい。溶媒を使用する場合は、その種類および量は特に制限されないが、上記使用する有機化合物を溶解するか又は粘度を低下する様な溶媒が好ましい。混合時の温度も特に制限されないが、例えば室温から 300°C 以下、好ましくは室温から 200°C 以下、より好ましくは室温から 100°C 以下が用いられる。第一工程において、有機化合物と電極用炭素材料を混合することによって、電極用炭素材料の粉末粒子の表面に有機化合物を付着させることができる。第 2 工程の加熱温度は、通常 300°C 以上、好ましくは 400°C 以上、更に好ましくは 500°C 以上であり、上限は特に限定されないが 3000°C 以下、好ましくは 2800°C 以下、さらに好ましくは、 2500°C 以下、特に好ましくは 1500°C 以下である。第 2 工程は省略することも可能であるが、通常は第 2 工程を行って中間物質を得た後に、第 3 工程を行う。

【0046】第 3 工程の加熱処理では、熱履歴温度条件が重要である。その下限温度は有機化合物の種類や熱履歴によって若干異なるが、通常は 500°C 以上、好ましくは 700°C 以上、更に好ましくは 900°C 以上であ

る。上限温度は通常3000℃以下、好ましくは2800℃以下、更に好ましくは2500℃以下、特に好ましくは1500℃以下である。昇温速度、冷却速度、熱処理時間などは目的に応じて任意に設定することができる。また、比較的低温領域で熱処理した後、所定の温度に昇温することもできる。第4工程は、必要に応じて粉碎、解砕、分球処理等を施して粉体加工する工程であるが、省略することも可能である。また、第4工程は、第3工程の前に行うこともできるし、第3工程の前後両方で行うこともできる。これらの工程に用いる反応機は回分式でも連続式でもよい。また、一基でも複数基でもよい。

【0047】本発明の電極用複層構造炭素材料における有機化合物由来の炭素質物の割合（以下「被覆率」という）は通常0.1～50重量%、好ましくは0.5～25重量%、より好ましくは1～15重量%、さらに好ましくは2～10重量%となるように調整する。また、本発明の電極用複層構造炭素材料は、体積基準平均粒径が2～70μm、好ましくは4～40μm、より好ましくは5～35μm、さらに好ましくは7～30μmである。BET法を用いて測定した比表面積は例えば0.1～10m²/g、好ましくは1～10m²/g、更に好ましくは1～7m²/g、特に好ましくは1～4m²/gである。さらに、本発明の電極用複層構造炭素材料は、CuKα線を線源としたX線広角回折の回折図において、核となる炭素質あるいは黒鉛質粒子の結晶化度を上回らないことが好ましい。

【0048】本発明の電極用複層構造炭素材料は、波長5145cm⁻¹のアルゴンイオンレーザー光を用いたラマンスペクトル分析において、1580～1620cm⁻¹の範囲に現れるピークPA（ピーク強度IA）に対する1350～1370cm⁻¹の範囲に現れるピークPB（ピーク強度IB）の比「IB/IA」であらわされるR値が、好ましくは0.1～0.7、さらに好ましくは0.20～0.7、特に好ましくは0.25～0.6である。また、タップ密度は0.70～1.40g/cm³、好ましくは0.75～1.40g/cm³、さらに好ましくは0.85～1.40g/cm³の範囲に制御することが望ましい。複層構造化によって、電極用炭素材料のタップ密度がさらに向上することもあり、かつ、その形状がさらに丸みを導入する効果が現れることもある。本発明の電極用炭素材料は粒子表面が荒れており、本発明の電極用複層構造炭素材料に用いた場合、被覆した炭素質物との結着性が高まる効果も期待できる。

【0049】電極

本発明の電極用炭素材料または電極用複層構造炭素材料を用いて、電極を製造することができる。特に本発明の電極用複層構造炭素材料は、電極の製造に非常に好ましく用いることができる。その製造方法は特に制限されず、一般に用いられている方法にしたがって製造するこ

とができる。典型的な方法として、電極用炭素材料または電極用複層構造炭素材料に結着剤や溶媒等を加えてスラリー状にし、得られたスラリーを銅箔等の金属製の集電体の基板に塗布して乾燥する方法を挙げることができる。また、電極用炭素材料または電極用複層構造炭素材料を塗布乾燥したものをロールプレス、圧縮成型器等により圧密化することによって極板の充填密度を向上させ、単位体積当たりの電極量を増加させることができる。さらに電極用炭素材料または電極用複層構造炭素材料を圧縮成形等の方法で電極の形状に成形することもできる。

【0050】電極製造に使用することができる結着剤としては、溶媒に対して安定な、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリエチレンテレフタレート、芳香族ポリアミド、セルロース等の樹脂系高分子、スチレン・ブタジエンゴム、イソプレンゴム、ブタジエンゴム、エチレン・プロピレンゴム等のゴム状高分子、スチレン・ブタジエン・スチレンブロック共重合体、その水素添加物、スチレン・エチレン・ブタジエン・スチレン共重合体、スチレン・イソプレン・スチレンブロック共重合体、その水素添加物等の熱可塑性エラストマー状高分子、シンジオタクチック1,2-ポリブタジエン、エチレン・酢酸ビニル共重合体、プロピレン・α-オレフィン（炭素数2～12）共重合体等の軟質樹脂状高分子、ポリフッ化ビニリデン、フッ化ビニリデン・ヘキサクロロプロピレン共重合体、ポリテトラフルオロエチレン、ポリテトラフルオロエチレン・エチレン共重合体等のフッ素系高分子が挙げられ、さらにはリチウムイオンのイオン伝導性を有する高分子組成物も挙げられる。

【0051】イオン伝導性を有する高分子としては、ポリエチレンオキシド、ポリプロピレンオキシド等のポリエーテル系高分子化合物、ポリエーテル化合物の架橋体高分子、ポリエピクロロヒドリン、ポリフォスファゼン、ポリシロキサン、ポリビニルピロリドン、ポリビニリデンカーボネート、ポリアクリロニトリル等の高分子化合物に、リチウム塩、またはリチウムを主体とするアルカリ金属塩を複合させた系、あるいはこれに炭酸プロピレン、炭酸エチレン、γ-ブチロラクトン等の高い誘電率を有する有機化合物と直鎖状カーボネート等低粘度の有機化合物を配合した系を用いることができる。この様な、イオン伝導性高分子組成物の室温におけるイオン導電率は、好ましくは10⁻⁵S/cm以上、より好ましくは10⁻³S/cm以上である。

【0052】電極用炭素材料または電極用複層構造炭素材料と結着剤との混合形式として、各種の形態をとることができる。例えば、両者の粒子が混合した形態、繊維状の結着剤が炭素質物の粒子に絡み合う形で混合した形態、または結着剤の層が炭素質物の粒子表面に付着した形態などを挙げることができる。両者の混合割合は、電極用炭素材料または電極用複層構造炭素材料に対して結

着材を0.1～30重量%にするのが好ましく、0.5～10重量%にするのがより好ましい。30重量%以上の結着材を添加すると電極の内部抵抗が大きくなり、逆に0.1重量%以下では集電体と電極用炭素材料または電極用複層構造炭素材料の結着性が劣る傾向にある。

【0053】本発明の電極用炭素材料または電極用複層構造炭素材料からなる電極は、ロールプレスや圧縮成形等を行うことによって圧密された電極上の活物質層の密度（以下電極密度と呼ぶ）を0.5～1.7g/cm³、好ましくは0.7～1.6g/cm³、さらに好ましくは0.7～1.55g/cm³とすることにより高効率放電や低温特性を損なうことなく電池の単位体積当たりの容量を最大引き出すことができるようになる。このとき、本発明の電極用炭素材料または電極用複層構造炭素材料炭素材料は、粒子内部の結晶性が高いことで充放電容量が高く、粒子の表面が荒れた状態すなわち粒子の表面からエッジ部が露出している、あるいはエッジ部の存在量が増えるような粒子形状（板状粒子の面と直角方向に粉砕され粒子中の厚み方向が相対的に厚くなった、すなわちエッジ部の割合がふえた粒子形状）であることで、電極用炭素材料または電極用複層構造炭素材料炭素材料粒子へのリチウムイオンのドーブまたは脱ドーブされる面積が増加する。また、タップ密度が高いこと、すなわち炭素材料が球形に近いことで、電極中の空隙が閉ざされることが少なく、従ってリチウムイオンの拡散がよりスムーズに行われることが考えられる。

【0054】二次電池

本発明の電極用炭素材料および電極用複層構造炭素材料は、電池の電極として有用である。特にリチウム二次電池などの非水系二次電池の負極材料として極めて有用である。例えば、上記の方法にしたがって作製した負極と通常使用されるリチウムイオン電池用の金属カルコゲナイド系正極及びカーボネート系溶媒を主体とする有機電解液を組み合わせることで構成した非水系二次電池は、容量が大きく、初期サイクルに認められる不可逆容量が小さく、急速充放電容量が高く、またサイクル特性が優れ、高温下での放置における電池の保存性および信頼性も高く、高効率放電特性および低温における放電特性に極めて優れたものである。このような非水系二次電池を構成する正極、電解液等の電池構成上必要な部材の選択については特に制限されない。以下において、非水系二次電池を構成する部材の材料等を例示するが、使用し得る材料はこれらの具体例に限定されるものではない。

【0055】本発明の非水系二次電池を構成する正極には、例えば、リチウムコバルト酸化物、リチウムニッケル酸化物、リチウムマンガン酸化物等のリチウム遷移金属複合酸化物材料；二酸化マンガン等の遷移金属酸化物材料；フッ化黒鉛等の炭素質材料などのリチウムを吸蔵・放出可能な材料を使用することができる。具体的には、LiFeO₂、LiCoO₂、LiNiO₂、LiM

n₂O₄およびこれらの非定比化合物、MnO₂、TiS₂、FeS₂、Nb₃S₄、Mo₃S₄、CoS₂、V₂O₅、P₂O₅、CrO₃、V₃O₃、TeO₂、GeO₂等を用いることができる。正極の製造方法は特に制限されず、上記の電極の製造方法と同様の方法により製造することができる。

【0056】本発明で用いる正極集電体には、電解液中での陽極酸化によって表面に不動皮膜を形成する弁金属またはその合金を用いるのが好ましい。弁金属としては、IIa、IVa、Va族（3B、4B、5B族）に属する金属およびこれらの合金を例示することができる。具体的には、Al、Ti、Zr、Hf、Nb、Taおよびこれらの金属を含む合金などを例示することができ、Al、Ti、Taおよびこれらの金属を含む合金を好ましく使用することができる。特にAlおよびその合金は軽量であるためエネルギー密度が高くて望ましい。

【0057】本発明の非水系二次電池に使用する電解液としては、非水系溶媒に溶質（電解質）を溶解したものをを用いることができる。溶質としては、アルカリ金属塩や4級アンモニウム塩などを用いることができる。具体的には、LiClO₄、LiPF₆、LiBF₄、LiCF₃SO₃、LiN(CF₃SO₂)₂、LiN(CF₃CF₂SO₂)₂、LiN(CF₃SO₂)(C₄F₉SO₂)、LiC(CF₃SO₂)₃からなる群から選択される1以上の化合物を用いるのが好ましい。

【0058】非水系溶媒としては、エチレンカーボネート、プロピレンカーボネート、ブチレンカーボネート、ビニレンカーボネート等の環状カーボネート、γ-ブチロラクトンなどの環状エステル化合物；1,2-ジメトキシエタン等の鎖状エーテル；クラウンエーテル、2-メチルテトラヒドロフラン、1,2-ジメチルテトラヒドロフラン、1,3-ジオキサラン、テトラヒドロフラン等の環状エーテル；ジエチルカーボネート、エチルメチルカーボネート、ジメチルカーボネート等の鎖状カーボネートなどを用いることができる。溶質および溶媒はそれぞれ1種類を選択して使用してもよいし、2種以上を混合して使用してもよい。これらの中でも非水系溶媒が、環状カーボネートと鎖状カーボネートを含有するものが好ましい。

【0059】本発明の非水系二次電池に使用するセパレーターの材質や形状は特に制限されない。セパレーターは正極と負極が物理的に接触しないように分離するものであり、イオン透過性が高く、電気抵抗が低いものであるのが好ましい。セパレーターは電解液に対して安定で保液性が優れた材料の中から選択するのが好ましい。具体的には、ポリエチレン、ポリプロピレン等のポリオレフィンを原料とする多孔性シートまたは不織布を用いて、上記電解液を含浸させることができる。

【0060】非水系電解液、負極および正極を少なくとも有する本発明の非水系電解液二次電池を製造する方法

は、特に限定されず通常採用されている方法の中から適宜選択することができる。本発明の非水系電解液二次電池には、非水系電解液、負極、正極の他に、必要に応じて、外缶、セパレータ、ガasket、封口板、セルケースなどを用いることもできる。その製法は、例えば外缶上に負極を乗せ、その上に電解液とセパレータを設け、さらに負極と対向するように正極を乗せて、ガasket、封口板と共にかしめて電池にすることができる。電池の形状は特に制限されず、シート電極およびセパレータをスパイラル状にしたシリンダタイプ、ペレット電極およびセパレータを組み合わせたインサイドアウト構造のシリンダタイプ、ペレット電極およびセパレータを積層したコインタイプ等にすることができる。

【0061】

電極用炭素材料 No.	黒鉛原料		処理条件			電極用炭素材料の物性									
	種類	処理量	装置	ロータ周速度 (m/秒)	処理時間 (分)	平均粒径 (μm)	d002 (nm)	BET 比表面積 (m ² /g)	タッパ密度 (g/cm ³)	Lo (nm)	真密度 (g/cm ³)	ラマン R 値	ラマン 1580 半値幅 (cm ⁻¹)	平均円形度	ラマン G 値
1(本発明)	A	100g	a	60	3	16.6	0.336	10.0	0.83	>100	2.26	0.29	22.6	0.944	—
2(本発明)	A	100g	a	60	5	9.9	0.336	11.1	0.86	>100	2.23	0.29	24.0	—	—
3(本発明)	A	100g	a	80	3	14.5	0.336	12.0	0.78	>100	2.26	0.29	23.0	—	—
4(本発明)	A	100g	a	100	5	6.0	0.336	17.6	0.82	>100	2.22	0.45	23.3	0.971	—
5(本発明)	B	100g	a	60	3	15.4	0.336	7.4	0.91	>100	2.27	0.30	21.9	—	—
6(本発明)	B	100g	a	100	5	5.4	0.336	15.0	0.77	>100	2.27	0.44	24.0	0.943	—
7(本発明)	D	500g	b	70	3	16.4	0.336	7.1	0.93	>100	2.26	0.28	21.3	—	—
8(本発明)	E	500g	b	70	4	15.9	0.336	7.4	0.96	>100	2.27	0.28	21.4	0.946	—
9(本発明)	F	90g	a	70	3	17.5	0.336	7.6	0.82	>100	2.26	0.25	23.0	0.945	1.9
10(本発明)	F	90g	a	95	3	10.0	0.336	12.1	0.81	>100	2.26	0.33	23.4	0.960	1.5
11(本発明)	F	600g	b	70	3	19.2	0.336	6.6	0.83	>100	2.26	0.25	22.5	0.945	—
12(本発明)	F	600g	b	95	3	10.1	0.336	10.8	0.80	>100	2.26	0.28	21.8	0.960	—
13(本発明)	F	90g	a	65	1	18.1	0.336	6.8	0.76	>100	2.26	0.22	22.3	—	2.4
14(本発明)	G	90g	a	65	3	18.0	0.336	6.7	0.83	>100	2.26	0.23	25.1	—	2.2
15(本発明)	H	90g	a	65	6	17.4	0.336	6.4	0.95	>100	2.25	0.25	26.0	—	2.1
16	A	60kg/hr	c	120	通過	15.3	0.336	9.3	0.47	>100	2.26	0.15	21.5	0.938	—
17	A	150kg/hr	c	104	通過	20.5	0.336	7.4	0.66	>100	2.26	0.15	21.5	—	3.5
18	C	—	—	—	—	18.6	0.336	5.7	0.71	>100	2.27	0.24	21.0	—	—

(注) 装置 a : (株) 奈良機械製作所製ハイブリダイゼーションシステム NHS-1 型

装置 b : (株) 奈良機械製作所製ハイブリダイゼーションシステム NHS-3 型

装置 c : (株) ターボ工業社製の T-400 型ターボミル (4 J 型)

【0064】 (実施例 2) 表 2 に記載される炭素材料 3 kg と石油系タール 1 kg を、(株) マツボー社製の M20 型レーディゲミキサー (内容積 20 リットル) に投入し、混練を行った。続いて、窒素雰囲気下にて 700℃ まで昇温して脱タール処理した後に、1300℃ まで昇温して熱処理を行った。得られた熱処理物をピンミル

【実施例】 以下に具体例を挙げて本発明をさらに具体的に説明する。以下の具体例に示す材料、使用量、割合、操作等は、本発明の趣旨から逸脱しない限り適宜変更することができる。従って、本発明の範囲は、以下に示す具体例に制限されるものではない。

【0062】 (実施例 1) 表 1 に記載される所定量の黒鉛原料を表 1 に記載される処理条件で処理することによって 18 種類の電極用炭素材料を調製した。原料として用いた黒鉛原料の種類は表 3 に記載されるとおりである。調製した 18 種類の電極用炭素材料の物性を後述する測定方法により測定した結果を表 1 に示す。

【0063】

【表 1】

にて解砕し、粗粒子を除く目的で分級処理を行い、最終的に 13 種類の電極用複層構造炭素材料を調製した。調製した 13 種類の電極用複層構造炭素材料の物性を後述する測定方法により測定した結果を表 2 に示す。

【0065】

【表 2】

電極用 複層構造炭素 材料 No.	原料とした 炭素材料	電極用複層構造炭素材料の物性					
		ラマン R 値	ラマン 1580 半値幅 (cm^{-1})	タップ 密度 (g/cm^3)	BET 比表面積 (m^2/g)	平均粒径 (μm)	被覆率 (重量%)
1 (本発明)	電極用炭素材料 1	0.33	26.0	0.90	3.6	19.2	4.4
2 (本発明)	電極用炭素材料 5	0.35	27.8	0.93	3.3	20.5	4.5
3 (本発明)	電極用炭素材料 7	0.43	30.4	0.97	3.0	22.4	6.0
4 (本発明)	電極用炭素材料 8	0.41	31.9	0.88	3.3	18.7	5.5
5 (本発明)	電極用炭素材料 9	0.28	30.5	0.93	3.0	22.2	5.0
6 (本発明)	電極用炭素材料 10	0.29	30.4	0.98	4.3	14.7	4.9
7 (本発明)	電極用炭素材料 11	0.37	29.9	0.95	2.6	22.7	4.9
8 (本発明)	電極用炭素材料 12	0.42	32.4	0.95	3.7	14.3	5.0
9 (本発明)	電極用炭素材料 13	0.27	29.5	0.87	3.0	24.1	5.0
10 (本発明)	電極用炭素材料 14	0.28	30.0	0.95	2.5	21.9	4.9
11 (本発明)	電極用炭素材料 15	0.37	30.0	0.95	3.3	19.0	4.9
12	電極用炭素材料 16	0.24	25.0	0.80	3.6	19.8	4.9
13	黒鉛原料 C	0.30	28.4	0.81	3.0	26.8	4.5

【0066】実施例1および2で用いた黒鉛材料の詳細を以下の表3に示す。

【0067】

【表3】

黒鉛 原料	由 来	d002 (nm)	L c (nm)	ラマン R 値	ラマン 1580 半値幅 (cm^{-1})	タップ 密度 (g/cm^3)	真密度 (g/cm^3)	平均粒径 (μm)
A	石油系人造黒鉛	0.336	>100	0.15	21.6	0.56	2.26	27.1
B	天然黒鉛	0.336	>100	0.19	21.2	0.70	2.27	26.8
C	天然黒鉛	0.336	>100	0.24	21.0	0.71	2.27	18.6
D	天然黒鉛	0.336	>100	0.13	21.0	0.46	2.27	28.7
E	天然黒鉛	0.336	>100	0.15	19.6	0.75	2.27	61.1
F	石油系人造黒鉛	0.336	>100	0.13	19.1	0.44	2.26	36.7
G	石油系人造黒鉛	0.336	>100	0.09	22.9	0.52	2.26	26.3
H	石油系人造黒鉛	0.336	>100	0.05	21.0	0.47	2.25	100.0

【0068】実施例1および2で調製した炭素材料の物性測定方法を以下に示す。

(1) X線回折

電極用炭素材料に約15%のX線標準高純度シリコン粉末を加えて混合し、得られた混合物を試料セルに詰め、グラファイトモノクロメーターで単色化したCuK α 線を線源として反射式ディフラクトメーター法によって広角X線回折曲線を測定し、学振法を用いて面間隔(d002)および結晶子サイズ(Lc)を求めた。

(2) ラマン分析

日本分光社製NR-1800を用いてラマンスペクトル分析を行った。分析は、波長514.5nmのアルゴンイオンレーザー光を用い、レーザーパワーを30mWに設定し、露光時間を7.5秒に設定して行った。レーザーパワーは、光源部において30mW、測定試料部においては光源試料部間光路でのレーザー光減衰により18mWであった。測定セルへの試料充填は、電極用炭素材料を自然落下させることで行い、測定はセル内のサンプル表面にレーザー光を照射しながらセルをレーザー光と垂直な面内で回転させながら行った。得られたラマンスペクトルの1580 cm^{-1} 付近のピークPBの強度IB、

1360 cm^{-1} 付近のピークPBの強度IBを測定し、その強度比($R = IB/IA$)と1580 cm^{-1} の付近のピークの半値幅を測定した。また、1580 cm^{-1} の付近のピークPAの面積(1480~1680 cm^{-1} の積分値)をYA、1360 cm^{-1} の付近のピークPBの面積(1260~1460 cm^{-1} の積分値)をYBとし、その面積比の値 $G = YA/YB$ を測定した。

【0069】(3) タップ密度

粉体密度測定器((株)セイシン企業社製タップデンサーKYT-3000)を用い、電極用炭素材料が透過する篩として目開き300 μm の篩を使用し、20 cm^3 のタップセルに粉体を落下させてセルを満杯に充填した後、ストローク長10mmのタップを1000回行って、その時のタップ密度を測定した。

(4) 真密度

0.1%界面活性剤水溶液を使用し、ピクノメーターによる液相置換法によって測定した。

(5) BET比表面積

大倉理研社製AMS-8000を用い、予備乾燥のために350℃に加熱し、15分間窒素ガスを流した後、窒素ガス吸着によるBET1点法によって測定した。

(6) 平均粒径

界面活性剤であるポリオキシエチレン（20）ソルビタンモノラウレートの2体積%水溶液（約1ml）を電極用炭素材料に混合し、イオン交換水を分散媒としてレーザ回折式粒度分布計（堀場製作所社製LA-700）にて体積基準の平均粒径（メジアン径）を測定した。

【0070】(7) 平均円形度

フロー式粒子像分析装置（東亜医用電子社製FPIA-2000）を使用し、円相当径による粒径分布の測定および円形度の算出を行った。分散媒としてイオン交換水を使用し、界面活性剤としてポリオキシエチレン（20）ソルビタンモノラウレートを使用了。円相当径とは、撮像した粒子像と同じ投影面積を持つ円（相当円）の直径であり、円形度とは、相当円の周囲長を分子とし、撮像された粒子投影像の周囲長を分母とした比率である。測定した全粒子の円形度を平均し、平均円形度とした。

【0071】(8) 複層構造炭素材料の被覆率

複層構造炭素材料の被覆率は次式より求めた。

$$\text{【数3】被覆率（重量％）} = 100 - (K \times D) / (N \times (K + T)) \times 100$$

上式において、Kは炭素材料の重量（kg）、Tは石油系タールの重量（kg）、Dは混練物の脱タール処理（第2工程）前の重量（kg）、Nは熱処理（第3工程）後の熱処理物の回収量（kg）を表す。

【0072】（実施例3）調製した炭素材料を用いて半電池を作成して、充放電性を試験した。

(1) 半電池の作成

炭素材料5gに、ポリフッ化ビニリデン（PVdF）のジメチルアセトアミド溶液を固形分換算で10重量%加えたものを攪拌し、スラリーを得た。このスラリーをド

クターブレード法で銅箔上に塗布し、80℃で予備乾燥を行った。さらに電極密度が1.4g/cm³または1.5g/cm³となるようにロールプレス機により圧密化させたのち、直径12.5mmの円盤状に打ち抜き、110℃で減圧乾燥をして電極とした。しかる後に、電解液を含浸させたセパレーターを中心に電極とリチウム金属電極とを対向させたコインセルを作成し、充放電試験を行った。電解液としては、エチレンカーボネートとジエチルカーボネートを重量比2：8の比率で混合した溶媒に過塩素酸リチウムを1.5モル/リットルの割合で溶解させたものを使用した。

【0073】(2) 不可逆容量の測定

電流密度0.16mA/cm²で0Vまで充電（電極へのリチウムイオンドーブ）を行い、次いで電流密度0.33mA/cm²で1.5Vまで放電（電極からのリチウムイオン脱ドーブ）させたときの一回目の充電容量から一回目の放電容量を引いた値を不可逆容量とした。

(3) 放電容量及び放電レート特性（急速放電特性）の測定

電流密度0.16mA/cm²での0Vまでの充電および電流密度0.33mA/cm²での1.5Vまでの放電を3回繰り返し、その際の3回目の放電容量を「放電容量」とした。次に、充電を電流密度0.16mA/cm²で0Vまで行い、放電をそれぞれ電流密度2.8mA/cm²、5.0mA/cm²で1.5Vまで行い、得られた容量をそれぞれの電流密度2.8mA/cm²及び5.0mA/cm²における放電容量とし、急速放電特性の指標とした。これらの試験結果をまとめて以下の表4に示す。

【0074】

【表4】

炭 素 材 料	電極密度 (g/cm ³)	初回 不可逆容量 (mAh/g)	0.33mA/cm ² 放電容量 (mAh/g)	2.8mA/cm ² 急速放電容量 (mAh/g)	5.0mA/cm ² 急速放電容量 (mAh/g)
電極用炭素材料 No. 1（本発明）	1.4	33	348	340	287
電極用炭素材料 No. 5（本発明）	1.4	32	347	337	292
電極用炭素材料 No. 8（本発明）	1.4	30	350	345	321
電極用炭素材料 No. 17	1.4	30	356	354	268
電極用複層構造炭素材料 No. 1（本発明）	1.5	26	351	345	283
電極用複層構造炭素材料 No. 2（本発明）	1.5	25	345	349	313
電極用複層構造炭素材料 No. 3（本発明）	1.5	18	346	341	315
電極用複層構造炭素材料 No. 4（本発明）	1.5	24	341	340	321
電極用複層構造炭素材料 No. 5（本発明）	1.5	19	342	342	323
電極用複層構造炭素材料 No. 6（本発明）	1.5	26	342	342	332
電極用複層構造炭素材料 No. 7（本発明）	1.5	17	348	343	319
電極用複層構造炭素材料 No. 8（本発明）	1.5	23	349	348	327
電極用複層構造炭素材料 No. 9（本発明）	1.5	17	344	343	307
電極用複層構造炭素材料 No. 10（本発明）	1.5	25	345	344	313
電極用複層構造炭素材料 No. 11（本発明）	1.5	22	349	347	337
電極用複層構造炭素材料 No. 12	1.5	26	332	325	253
電極用複層構造炭素材料 No. 13	1.5	28	343	333	259

【0075】（実施例4）実施例1で調製した電極用炭

素材料 No. 11を使用し、（株）セイシン企業社製風

力分級機「MC-100」を使用して、微粉 25 重量%、粗粉 22 重量%をそれぞれ除去する条件で分級して、分級後の平均粒径 = $20.8 \mu\text{m}$ 、 $d_{0.02} = 0.336 \text{ nm}$ 、BET 比表面積 = $5.3 \text{ m}^2/\text{g}$ 、タップ密度 = $0.82 \text{ g}/\text{cm}^3$ 、 $L_c > 100 \text{ nm}$ 、真密度 = $2.26 \text{ g}/\text{cm}^3$ 、ラマン R 値 = 0.25、ラマン 1580 半値幅 = 22.0 cm^{-1} の物性を有する電極用炭素材料を得た。次いで、この電極用炭素材料を使用した以外は、実施例 2 と同様に実験を行って、以下の物性を有する電極用複層構造炭素材料を得た。ラマン R 値 = 0.37、ラマン 1580 半値幅 = 29.5 cm^{-1} 、タップ密度 = $0.99 \text{ g}/\text{cm}^3$ 、BET 比表面積 = $2.3 \text{ m}^2/\text{g}$ 、平均粒径 = $24.6 \mu\text{m}$ 、被覆率 = 4.9 重量%。上記で得られた複層構造炭素材料を使用した以外は、実施例 3 と同様にして半電池を作成して、充放電性を試験した。その結果、電極密度 = $1.5 \text{ g}/\text{cm}^3$ 、初回不可逆容量 = $17 \text{ mAh}/\text{g}$ 、 $0.33 \text{ A}/$

cm^3 放電容量 = $352 \text{ mAh}/\text{g}$ 、 $2.8 \text{ mA}/\text{cm}^3$ 急速放電容量 = $351 \text{ mAh}/\text{g}$ 、 $5.0 \text{ mA}/\text{cm}^3$ 急速放電容量 = $334 \text{ mAh}/\text{g}$ 、と良好な特性を示した。

【0076】

【発明の効果】本発明の電極用炭素材料、または、電極用複層構造炭素材料を用いた電池は、容量 ($0.33 \text{ mA}/\text{cm}^3$ 放電容量) が大きく、初期サイクルに認められる不可逆容量が小さく、サイクルの容量維持率が優れているという特徴を有する。さらに特に急速充放電性、($5.0 \text{ mA}/\text{cm}^3$ 急速放電容量) が大きく改良される。また、高温下で放置したときの電池の保存性および信頼性が高く、低温における放電特性も優れている。したがって、本発明の電極用炭素材料および複層構造炭素材料は、リチウム電池をはじめとする電池の製造に有効に利用することができる。

フロントページの続き

F ターム(参考) 4G046 CA00 CA05 CA06 CA07 CB02
CB08 CB09 CC01
5H003 AA02 AA03 BA01 BB01 BB02
BB12 BC05 BD00 BD02 BD03
BD05
5H029 AJ02 AJ03 AJ04 AK03 AK05
AK06 AL06 AL07 AM01 AM02
AM03 AM04 AM05 AM06 AM07
BJ02 BJ03 BJ14 CJ02 DJ16
DJ17 HJ02 HJ05 HJ07 HJ08
HJ13